



TITLE:

氷におけるプロトンダイナミックス(「分子結晶における相転移と分子運動」,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

右衛門佐, 重雄

CITATION:

右衛門佐, 重雄. 氷におけるプロトンダイナミックス(「分子結晶における相転移と分子運動」,基研研究会報告). 物性研究 1971, 17(2): C58-C62

ISSUE DATE:

1971-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88362>

RIGHT:

く場合を実質的に表わしうることがわかる。

次に(6)式の右辺を分子場について展開して一次でとめて、これらの相が無秩序相から分岐する温度を求めた。Kitaigorodskii による Lennard Jones potential にもとづいて、相互作用の強さを求めた場合、8-AF phase の分岐温度は約 22°K 、Ferro phase の場合は 16°K となる。(T- CH_4 について)(A- CH_4 ではこのとき分岐温度は両相について 0°K)他の部分格子構造の調べがすんでいないが、この範囲では、 20°K 附近では T- CH_4 が主成分であるから、上の分岐温度は実験で得られている、転移点 20.4°K と良い一致を示している。Bartell の与えている Potential にもとづく計算では、転移点が約 57°K と高くすぎ、実験値を再現するには相互作用の強さ Γ_7 を約 40% 小さくする必要がある。

Nonlinear Consistency eq (6) を解くのは目下進行中であって、その結果を待って固体メタンにおける秩序相での物性がどの程度理解できるかを見たいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 昨年度の基研研究会報告, 物性研究第 15 巻 1 号 (1970)
- 2) H. Yasuda and T. Yamamoto, Prog. Theor. Phys. 45 (1971), 1458.
- 3) H. Yasuda, Prog. Theor. Phys. 45 (1971), 1361.
- 4) H. M. James and T. A. Keenan, J. Chem. Phys. 31 (1959), 12.

氷におけるプロトンダイナミックス

名大・理 右衛門佐重雄

氷の結晶構造は酸素原子が puckered hexagonal layers 上にあり、酸素原子は層の上と下とに交互にある。図 1 は酸素原子の層の投影で小さい円が紙のレベルの下大きい円が紙のレベルの上にある。次の層は鏡像で 1 つの酸素は 4

つの酸素で正四面体配置でかこまれている。酸素と酸素は水素結合で結ばれ、プロトンは一方の酸素から 1.00 \AA 、他の酸素から 1.76 \AA のところに平衡位置をもっている。基底状態では各酸素原子は 1 \AA のところに2このプロトンをもっている。図2に氷の結晶のユニットセルを示した。 z 軸方向のH-ボンド（例えば図の3-4）については酸素の配列は mirror, symmetric であるが、そうでないボンド（例えば2-3）に関しては center symmetric である。プロトンの配列によって局所的にいろいろの分極（電荷分布）が実現する。Pauling はOのちかくにHが2つあるとして可能な並べ方を $(\frac{3}{2})^N$ と計算し、これらが同等確率として、zero point entropy $k \ln (\frac{3}{2})^N = 0.806 \text{ K cal/mol deg}$ を結論したが、静電エネルギーを考慮すれば、これらの並べ方が同等でないことは明らかである。しかし、これからの議論では proton の collective motion を問題にしたいので先づこのような detail は無視することにする。

プロトン系の相互作用エネルギーはO-原子の tetrahedral valence を通じて生れでる。相隣り2体或は3体のプロトンの配置の函数としては相互作用エネルギーは与えられない。1つのO-原子のまわりの4つのプロトンの配置が指定されて、はじめて相互作用エネルギーが評価される。従って、一体の部分をふくめて、全プロトン系の Hamiltonian は次のように与えられる。

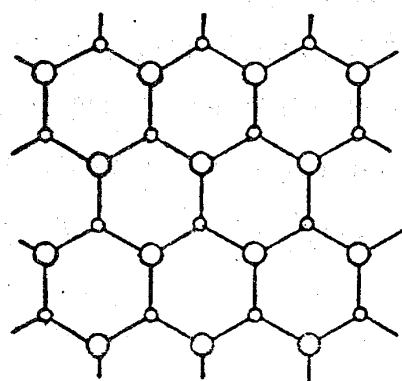


図1. 酸素原子の層のプロゼクト

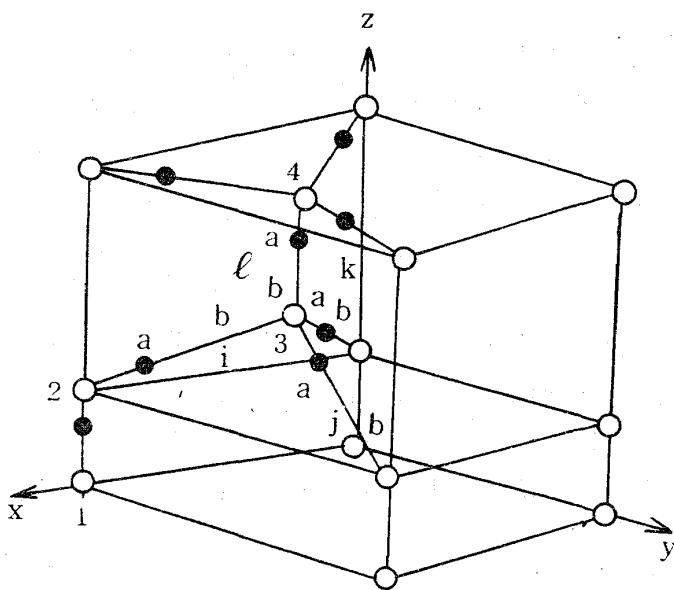


図2. 氷の結晶の単位胞

$$H_p = \sum_i H_1(r_i) + \sum_i \sum_{j < k < \ell} H_4(r_i, r_j, r_k, r_\ell) \quad (1)$$

ここで、 r は proton 座標で、 i, j, k, ℓ は 1 つの酸素のまわりの 4 つのプロトンを区別している。上の Hamiltonian で 1 つ 1 つの酸素のまわりの 4 つのプロトンの相互作用エネルギーを全系にわたって和をとっている。mave field operator $\psi(r)$ を導入すると、 H_p は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} H_p = H_1 + H_4 = & \int \psi^+(r) H_1(r) \psi(r) dr \\ & + \frac{1}{4!} \iiint \psi^+(r) \psi^+(r') \psi^+(r'') \psi^+(r''') H_4(r, r', r'', r''') \\ & \times \psi(r''') \psi(r'') \psi(r') \psi(r) dr dr' dr'' dr''' \end{aligned} \quad (2)$$

$\psi(r)$ をプロトンの局在波動関数の set で展開する。

$$\begin{aligned} \psi^+(r) &= \sum_i \{ a_i^+ \varphi_i^a(r) + b_i^+ \varphi_i^b(r) \}, \\ \psi(r) &= \sum_i \{ a_i \varphi_i^a(r) + b_i \varphi_i^b(r) \} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $\varphi_i^a(r)$, $\varphi_i^b(r)$ は i 番目の水素結合のプロトンの基底状態の波動関数で a, b はプロトンの 2 つの平衡位置を区別している。 $\psi(r)$ はフェルミ粒子の交換関係をみたすが、これに相当する場の座標 a_i, b_i についての交換関係は

$$\begin{aligned} [a_i^+, a_j]_+ &= [b_i^+, b_j]_+ = \delta_{ij}, \\ [a_i, a_j]_+ &= [b_i, b_j]_+ = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

(3) を (2) に入れて Hamiltonian は次の形になる。

$$\begin{aligned} H_1 &= \sum_i \{ a_i^+ a_i v_a + b_i^+ b_i v_b + (a_i^+ b_i + b_i^+ a_i) v_{ab} \} \\ H_4 &= \sum_{(ijkl)} \{ a_i^+ a_j^+ a_k^+ a_\ell^+ V_{ijkl}^{aaaa} a_\ell a_k a_j a_i \\ &\quad + a_i^+ b_j^+ a_k^+ a_\ell^+ V_{ijkl}^{abaa} a_\ell a_k b_j a_i \\ &\quad + \dots \} \end{aligned} \quad (5)$$

ここで,

$$\begin{aligned}
 v_a &= \langle \varphi_i^a | H_1 | \varphi_i^a \rangle = v_b = \langle \varphi_i^b | H_1 | \varphi_i^b \rangle = v_0, \\
 v_{ab} &= \langle \varphi_i^a | H_1 | \varphi_i^b \rangle \equiv -\Omega, \\
 v_{ijkl}^{(abaa)} &= \iiint \varphi_i^{a+}(r) \varphi_j^{b+}(r') \varphi_k^{a+}(r'') \varphi_l^{a+}(r''') \\
 &\quad \times H_4 \varphi_l^a(r''') \varphi_k^a(r'') \varphi_j^b(r') \varphi_i^a(r) dr dr' dr'' dr''' \quad (6)
 \end{aligned}$$

例えば, 図2で3と番号をつけたO-原子のまわりの水素結合について, その番号づけや, 位置 a, b の指定が図のようになされていたとすると, v_{aaaa} , v_{baba} 等は基底エネルギー配置, v_{abaa} , v_{aaba} 等は励起エネルギー配置となる。 H_4 の中には極端にエネルギーの高い状態 v_{baab} と v_{abba} が含まれているが, これは考察から除外する。演算子

$$\begin{aligned}
 X_i &= \frac{1}{2} (a_i^+ b_i + b_i^+ a_i), \quad Y_i = \frac{1}{2i} (a_i^+ b_i - b_i^+ a_i), \\
 Z_i &= \frac{1}{2} (a_i^+ a_i - b_i^+ b_i) \quad (7)
 \end{aligned}$$

を導入する。 X_i , Y_i , Z_i はスピン演算子の交換関係をみたす条件 $a_i^+ a_i + b_i^+ b_i = 1$ を考慮すると, ハミルトニアンは常数項を落して,

$$H_p = -2\Omega \sum_i x_i - J \sum_{i < j < k < l} z_i z_j z_k z_l \quad (8)$$

とかける。ここで,

$$\begin{aligned}
 J &= v_{aaaa} - v_{abaa} - v_{aaba} - v_{aaab} - v_{baaa} \\
 &\quad + v_{aabb} + v_{abab} + v_{baba} + v_{bbaa} \\
 &\quad - v_{abbb} - v_{babb} - v_{bbab} - v_{bbba} + v_{bbbb} \quad (9)
 \end{aligned}$$

J は dissociation energy の4倍で 2.4 eV 程度と評価され, Ω は水素結合系に対する赤外吸収の分裂のデータ等から ~ 0.02 eV と見積もられる。この

Hamiltonian は, Z について4次ということで特徴的である。このような Hamiltonian をもとにして氷のプロトシの運動や, 水におけるプロトシの統計力学的な性質を考えて行きたい。